

L5 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2004 THOMSON DERWENT on STN
AN 1968-93852P [00] WPIX

TI Suspension polymerisation of tetrafluoroethylene.

DC A14

PA (DUPO) DU PONT DE NEMOURS & CO E I

CYC 6

PI NL 6705810 A (196800)*

CA 789618 A (196801)

FR 1526342 A (196801)

US 3391099 A (196801)

JP 46014466 B (197116) <--

DE 1745246 B 19790906 (197937)

DE 1745246 A 19710812 (198514)

PRAI US 1966-544824 19660425

AN 1968-93852P [00] WPIX

AB NL 6705810 A UPAB: 19930831

Process for the aqueous suspension polymerisation of tetrafluoroethylene is characterised by the addition of at least one dispersing agent being programmed, so that at least 0.0001% wt. (on wt. of water) dispersing agent is present before 1% wt. (on total wt. of dispersion) of solid polymer is formed; and so that the average concentration of the dispersing agent is between 0.0002-0.05% wt. (on wt. of water) during the period in which the concentration of solid polymer is 0-4% wt. (on total wt. of dispersion); and finally, the programmed addition being carried out so that the average concentration of dispersing agent is more than 0.05% wt. (on wt. of water) during the period in which the concentration of solid polymer is more than 10% wt. (on total wt. of dispersion); polymerisation being continued to give an aqueous dispersion containing at least 20% wt. solid tetrafluoroethylene polymer.

⑨Int. Cl.

⑩日本分類

日本国特許庁

⑪特許出願公告

O 08 f

26 B 14

26 B 011.4

25 H 352.3

⑫特許公報

昭46-14466

⑬公告 昭和46年(1971)4月17日

発明の数 1

(全12頁)

訂正アリ

1

2

⑭重合方法

⑮特 願 昭42-25903

⑯出 願 昭42(1967)4月24日

優先権主張 ⑰1966年4月25日⑱アメリカ国⑲544824

⑳発 明 者 ジョン・オリバー・バンダーソン
アメリカ合衆国デラウェア州
19803ウイلمントン・ノー
スグレイリンクレスト・プラント・
ロード1911

㉑出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニモ
アス・アンド・カンパニー
アメリカ合衆国デラウェア州ウイ
ルミントン98マーケット・スト
リート1007

代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明は以後TFEと略記する四弗化エチレン
の乳化重合(dispersion polymeri-
zation)の改良した方法に関する。

ポリ四弗化エチレンは顆粒型と分散型と呼ばれ
る2つの大きな、別個の範疇のポリマーに一般に
分類される。分散型ポリマーをうまく製造するに
は、凝固を避ける為、少くとも重合の後期の段階
の間は、所謂分散剤又は石鹼類の安定剤を存在
させる事が必要である。

分散型樹脂は顆粒型樹脂とは、その細粉状態に
おいてのみならず、加工性に於ても確然たる差異
がある。重合媒体中にいまだ分散している間に直
接使用に供する事も出来るし、又浸漬塗装(dip-
coating)、電着、フィルムキヤスティング
やその他類似の操作の如き、ラテックスコロイ
ド、サスペンションを処理するのに用いられる、
多くのよく知られた技術によつて、有用な製品に
成型する事も出来る。

本発明は四弗化エチレンの乳化重合に対して、

広汎な範囲に亘つて、平均の粒子の大きさを調節
出来る正確な系を、具体的に表現する方法を特長
とする。本発明は又、四弗化エチレンの重合に対
して、過度の凝固を生起する事なく、非常に高い
固形分含量の分散液を作る方法を特長とし、更に
又本発明は、二種類の分散剤が組合わされて使用
され、それによつて望ましい粒子の性質が得られ
るだけでなく、全体として分散剤が経済的である
様な方法を特長とする。

TFEの乳化重合における従来の方法は、通常
は、重合の開始反応に先立ち、重合媒体にある定
められた量の分散剤を、すべて加えて、該重合反
応が一旦開始されて後はもはや分散剤は些さかも
加えないのが普通であつた。反応をうまく進行せ
しめるには、重合反応によつて、望みの固形分含
量の重合体を得るさい、実質的に凝固する事を防
ぐ為に、充分な濃度の分散剤を使用する必要がある。
この操作のやり方は、便利と簡単という長所
がある一方、多くの欠点を有している。その一つ
として、典型的なよく用いられる、低価格の、炭
化水素ベースの分散剤や石鹼は使用したら、うま
くゆかない。その理由は恐らく、分散剤から引き
抜かれた水素原子による、フリーラジカルの停止
反応の為に、重合の開始反応が疎外される事によ
り、重合反応はたとえ起つたとしても、極めて遅
い速度でしか進行しない。更にかかる重合反応生
成物は、成型又は焼付(sintering)後に、
残留した分散剤又はそのものの分解生成物によつ
て、一般に変色が起る。それ故重合反応が速い速
度で進行出来る為に、及び炭化水素ベースの残渣
による重合体生成物の汚損を減少せしめる為に、
高度に弗素化した分散剤及び過弗素化(perflu-
orinated)或いは過ハロゲン化(perhalo-
genated)分散剤が使用されてきた。
重合の開始に先立ち、全量の分散剤を加える方
法の第2の欠点は、弗素化されたタイプをも含め
て、多くの分散剤は、経済的に有利である様な、
固形分含量の水準で、充分な安定化作用を発揮す

るに足る濃度に於いて使用される時には、潤滑化されたペースト法(lubricated paste process)に従つて押出された時には、好ましからざる性質をもつた製品を与える事である。かかる好ましからざる性質をもつた製品を与える事である。かかる好ましからざる特性の1つとして、高い押出し圧力を必要とし、概して表面の荒れた、均一性の悪い押出し成型品を与える事実である。ある場合には、分散粒子の相当な部分が球形の粒子でなくて、棒状の粒子から成っている。かかる棒状の粒子は、成程ある種の他のタイプの成形法には適しているけれども、高いリダクション比率(reduction ratio)を必要とする薄膜を形成する時には、ペースト押出法に対して悪い影響を与える。おまけに、棒状の粒子の分散液は、主として球形の粒子によりなっている分散液に比べて安定性が悪い傾向がある。

分散剤の添加を、固形分含量が2%から10%の範囲に達するまで、遅らせる方法は既に公知の技術に属し、この方法に於いては、かなり安定な分散液を与える一方、程々の量の凝固物しか与えない為には、よく知られた、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩や、その他の如き炭化水素ベースの分散剤が用いられて来た。この遅延添加方法は、非常に低い重合反応速度を与え、又凝固物生成を、かなり低い水準に維持しようとするれば、15%以下の低い固形物含有水準しか得られない結果となる。更に加うるに、遅延添加法は後に述べる様な粒子の大きさを調節するという有利な点は、もたらさない。

本明細書で使用する「分散剤」という用語は、通常「界面活性」があると考えられている物質を含んでいる。この性質を有している物質は、イオン性タイプと非イオン性タイプに分類されるが、この何れも、本発明に於ては、適用可能である。

以前は、ポリ四弗化エチレンの分散液は、望ましい製品として、ある粒度範囲のものがよいとされていた。然しながら、これらの分散液の商業的使用が、益々普及するにつれて、最適製品は只1種類ではないという事が益々はつきりして来た。むしろその反対に、分散液が多様な様に使用される結果、色々な粒度を持つた安定な分散液を製造する事が出来る事は、非常に望ましいという事になった。ある種の用途では、分散液の性能は、極めて顕著に粒子の大きさに依存し、分散液製品の

商業的利用価値は、粒子の大きさを、ほんの一寸変更する事により、屢々非常に高める事が出来る。この故に数種類の異なつた水準の粒度の何れでも作れる様に調節の出来る事は、非常に望ましい。

分散剤濃度をかなり通常の作業水準以下に減少すると、凝固が増加する結果となり、分散剤濃度を増加すれば、実質的に粒子の大きさが極端にぎりぎりの所にまで移行し、且つ分散剤のコストが高くなり、又多くの適用に対し、好ましくない所の棒状粒子の生成の傾向が増加するという欠点が随伴する。

乳化重合は2つの異なつた時期又は段階を通じて進行するというのが、今や明かとなつた反応の最初の時期は、ある数の重合サイト又は核が形成される核形成段階(nucleation phase)である。続いて、生長段階が起り、そこでは主たる反応は、既に形成された核粒子の上でのTFEの重合であり、新しい核粒子の形成は、殆んどか又は全く起らない。重合反応の核形成から生長段階への転移は、TFEの乳化重合においては、約4から10%の固形分含量の水準の間で、円滑に起る。

固形分が約10%生成した以後の時期では、新しい粒子の核形成よりは、既に核形成された粒子の生長の方が起り易いという特性がある為に、本質的に生長段階中で、重合反応物によつて、捕えられた新しいモノマーのすべては、反応の残余の全経過を通じて、核形成された粒子の平均鎖長を増加するのに役立つ。それ故、ある与えられた固形分含量水準における平均的粒子の大きさは、例えば35%の固形分濃度においても、核形成段階中で、最初に形成された粒子の数によつて、一義的に決定される。本発明の方法によれば、核形成された粒子の数は調節可能であり、且つ系統的に変化せしめ得る。

本発明の基本的特長は、核形成の開始時に於いて存在する、分散剤濃度は、ある有限の極めて低い値であるけれども、明確にゼロではない値であり、続いて核形成時期に引続いて分散剤濃度を増加せしめて、かなり高い水準の固形分含量が達成出来る様に、実質的に凝固を防ぐのに充分な水準にまで濃度を高める様な方法で、分散剤添加をプログラミングする事を特長としている。

本発明の方法は、普通行われる所の、分散剤を最初に全量添加する方法、又は核形成の全期間も

しくは大部分の期間を通じて、分散剤は全然存在しない様な、遅延添加方法の如き従来の方法とは対照的に、分散剤の分割添加、多段添加、又は計画添加の如く、色々に名づけ得べきものである。本発明は、核形成された粒子の数が、明確に規定された濃度の分散剤の存在によつて、正確に調節される様な状況に於いて、核形成工程を実施し、該濃度としては、後に高い固形分濃度になった時、起る所の凝固に対して、分散を安定化させるのに必要な濃度よりも、実質的に低い濃度であり、核形成段階に引続いて生長段階を、より高い分散剤濃度において実施する事を特長とするものである。

本発明の驚くべき特長の1つは、核形成を分散剤の調整作用下にもち来す為には、重合反応の核形成段階中に、意外に少量の分散剤を必要とするのみであるという事を発見した事である。最初に反応容器に0.15%のAPFC分散剤を投入し、重合反応中それ以上の分散剤の添加は行わない様な、従来の技術のやり方の中での典型的な一例においては、35%の固形含量水準における平均粒子の大きさは0.227ミクロンであり、分散剤濃度の変動により、この粒子の大きさに問題となる様な変動の起る事を防止する現実的な限界は、前に論じた。(この明細書においては、APFCはアンモニウム・パーフルオロ・カブリレート或いは又アンモニウム・パーフルオロ・オクタノエートとしても知られている物質を表わし、AFCはアンモニウム・ω-ハイドロ・ヘキサデカ・フルオロ・ノナノエートを表わし、AHTはアンモニウム・3・6-ジオキサー・2・5-ジ- (トリフルオロメチル)-ウンデカーフルオロノナノエートを表わす。)かかる実例における、スペースタイムイールド(STY)は約355グラム/リットル-時間である。同様に、分散剤の添加を、約9%の固形分が形成される以後まで遅延せしめ、APFCの0.15%を添加して、重合を続け、35%の固形分含量に到らしめる、従来の技術の方法によつては、0.4ミクロン以上の平均粒子長が得られるが、名目上全く同じ条件で反覆して実験を行つた結果で、この高い値の再現性は乏しいものであつた。STYは200グラム/リットル-時間以下であつた。

分散剤の濃度は、核形成段階中では僅かに0.015%のAPFCであり、約9%の固形分が形成された後に、APFCが全体で0.15%にな

る様に、付加的に分散剤を添加した、本発明の方法を実施する事により、35%の固形分水準で0.236ミクロンの平均粒子長が得られ、STYは330であつた。

0.15%の分散剤が、核形成時期中中に存在していた時に得られた0.227ミクロンの粒子長と比較して、極く僅かしか粒子長が増加していないという事実は、核形成反応は、分散剤濃度が通常用いられる値の、僅か十分の1の低濃度に過ぎない時でも、尚分散剤の調整作用を受けるという事を示すものである。

上述の分割添加重合をくり返し、但しAPFCの量は、核形成時期中中は0.006%に減少し、約9%の固形分が形成された後に、全体の量が

0.15%になる様に、付加的にAPFCを添加した所、35%の固形分が得られた後には、平均粒子長が0.277ミクロンの製品が得られ、STYは265であつた。核形成時期中に、分散剤濃度が0.015%から0.006%へと、僅かに移行しただけに、粒子長の急激な増加が起つた事は、本発明の方法の分散剤の調整作用を受ける核形成と、遅延添加方法の調整作用を受けない核形成との間に、急激な転移領域がはいりこんでいる事を示すものである。然しながら、核形成中に0.006%のAPFCを用いて得られた粒子長は、何ら分散剤が使用されない時に得られる粒子長よりも、むしろ核形成中に0.015%のAPFCを用いて得られた粒子長により近い値を示し、この事は、核形成が尚、大いに分散剤の調整作用を受けている事を示す。かくして、APFC分散剤を用いた、この特殊な反応系にあつては、核形成中の分散剤濃度を、0.15%の範囲に亘つて、下げる様に移行せしめる事により、粒子の大きさを僅かに調節する事が可能であり、0.015%から約0.006%の範囲での移行で、更に調整が可能となる。

核形成時期中に必要な、分散剤の濃度は低い為に、後程実施例の12から15に於て説明する如く、1分子に複数個の水素原子を持ち、1分子当りに、軽素原子又は他のハロゲン原子を、比較的僅く少数しか含まないか、又は全く含まない、実質的に炭化水素ベースの分散剤の非常に低濃度を、重合の最初の段階に対して採用する事が可能である事が判明した。

本発明の、もう1つの驚くべき特長は、ある種の分散剤を使用した場合には、分散剤の低濃度水

準において、核形成を調整する事により、粒子の
大いさを、通常の値より、上昇の方向ではなくて、
低下の方向に移行せしめる事が可能であるという
事を発見した事である。例えば、0.15%のAHT
分散剤を初期全量添加する通常の重合反応を用い
て、35%の固形分含量での平均粒子長が0.285
ミクロンのものが得られた(STY=380)。
一方AHTを用いた遅延添加方法は0.4ミクロン
以上の粒子長を与えた(STYは200以下)。
本発明の分割添加方法を用い、核形成中には
0.015%の分散剤濃度であり、固形分が6%形
成された後に、全量が0.15%になる様にした時
に、35%の固形分含量で0.238ミクロンの粒
子長が得られた。(STY=305)核形成中の
AHTを0.006%にしたら、更に粒子長は減少

※して、0.203ミクロンとなつた。(STY=
335)かくしてこの系においては、ここに述べ
た様な方法で、広汎な範囲に亘つて、円滑に且つ
調整可能な方法で、粒子長を減少する事が可能で
ある。

初期に加える分散剤の量を変化させる事により、
可能となつた調節に加うるに、第二次添加が行わ
れる時間を変える事により、粒子長を更に調節す
る事が可能である。この効果は表1に示される如
くで、最初0.015%のAHTが添加され、次い
で0.135%のAHTが多くの実験で、種々の時
間がたつた所で、添加された。35%の固形分の
所での、得られた粒子長は表1に記載されている
如くである。

表 1

第2の添加時間 における固形分 パーセント	光散乱で測定した、35 %固形分含量でのミク ロンで表わした粒子長	STY グラム/リットル-時間
0	0.285	380
4	0.260	354
7	0.252	314
13	0.244	303
18	0.243	345
22.5	0.243*	—

* 乾燥分で表して、約1.2%の凝固が生じた。

35%固形分水準での値が、0.285ミクロンか
ら0.243ミクロンの範囲に亘つて、連続的に調
整することが、この方法で容易に得られる事が判
る。

この分散剤の多段添加は、只1種類の分散剤の
使用に限定する必要はなく、或いは又ある与えら
れたタイプの分散剤に限定する必要すらない。核
形成は、ある分散剤の非常に低い濃度で有利に行
われ、他の分散剤を添加する事により、望ましい
安定化が達成され得る。この方法は、第2の分散
剤として、普通クロレンジック酸(chlorendic
acid)又はその塩という名で知られて
いる、1・4・5・6・7・7-ヘキサクロロ・

バイシクロ(2・2・1)-5-ヘプテン-2・
3-ジカルボキシリツクアシッドの如き、比較的
安価な分散剤を使う事によつて、コストを低下せ
しめる為に利用する事が出来る。

本発明の実施に当つては、第1の分散剤の添加
は、最初に行われねばならない。即ち、如何なる
重合反応にも先立ち、或いは少くとも分散液中で
ポリマー固形分が2%生成する以前になされねば
ならない。ある種の分散剤に対しては、例えばオ
クチルフエノール1部と、9乃至10部のエチレ
ンオキサイドの縮合生成物、直鎖状の第二級アル
コールとエチレンオキサイドの縮合重合物、もし
望むならば、それを更に末端の水酸基を変化せし

めて、泡立ちの傾向が最小になる様にしたもの、有機のフォスフェート、1部のノニルフェノールと約7部のエチレンオキサイドの縮合生成物の如き分散剤に対しては、核形成の調節は僅かに0.0001%という少量の分散剤でもつて、達成出来るが、普通使用されるハロゲン化された分散剤の大部分に対しては、ポリマーを除外して、存在する水性重合媒体の量を基準にして、0.003から0.05%の範囲の濃度の分散剤が使用される事が好ましい。1種類以上の分散剤は、全体の量が、この明細書の教える所に背かない限り、核形成段階に存在していても差支えない。

第2段階の添加は、主として生長段階中に起る。即ち4乃至10%の固形分が生成して以後、そして望むらくは、15%のポリマー固形分が生成する以前に、全体の分散剤の濃度が、0.05%から2.0%の範囲にもたらされることがよい。明かに最適の使用濃度は、幾分用いられる分散剤の特性的性質に依存し、又得たいと望んでいる粒子の大きさに依存する。

もし望むならば、分散剤の添加方法は、単純な段階的添加を修飾して、連続添加又は他の分散剤のプログラム化された添加方法に変えてもよい。但し重合反応の多くの段階において、平均の分散剤の濃度水準が、上に述べた教示と矛盾してはいけない。

重合を実施するさいの、他の反応条件は、通常行われる条件と、よく似ている。本発明を実施するに当り、適当な分散剤は、U.S. パテント 2559629, 2559752, 2816082、及びドイツ特許 1194580、及びフランス特許 1406778 に記載された如き、弗素化炭素の重合に於いて、通常用いられる分散剤である。少くとも6個の炭素原子のフルオロアルキル基を含む分散剤が通常用いられる。ここにおいて、フルオロアルキルという名称は、完全に弗素化されたアルキル基と弗素に加うるに1つ又はそれ以上の水素又は塩素を含む部分的に弗素化されたアルキル基の両方を含むものと理解される。

之らのフルオロアルキル分散剤の中、特に好ましい種類は、U.S. パテント 2559752 で明かにされた様に、 $B(CF_2)_nCOOY$ という構造をもつものである。ここにおいてBは水素又は弗素を表わし、Yは水素又はアンモニウム基、又は低級アルキル、アミン基又はテトラ(低

級アルキル、アンモニウム)基であり、nは6から20までの、望ましくは6から12までの整数を表わす。ここに述べた様な条件の下で、使用出来る、適当な炭化水素ベースの分散剤は、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩の如きイオン性タイプのものと、「トリトン」X-100 ("Triton" X-100)の如き非イオン性タイプのものの両方を含む。

これらの機能を充たしている物質に、基本的に必要な条件は、それらが表面活性効果を発現する能力がある事である。即ち水性媒体の表面張力を低下せしめる事である。表面活性と、核形成作用又は安定化作用の中の何れかとの間には、一般的に適用出来る様な特別の相関関係は、何もない様に見えるが、この両方の作用は、表面活性が最小ではない物質に対して、高められることが発見された。かくして当該の物質は、水性媒体中1%の濃度においては(又はもし溶解度が1%より小さい様な場合には飽和溶液において)、室温で測つて、少くとも20ダイン/厘だけ表面張力を減少せしめる能力を持つべきである。核形成剤の極めて低濃度が一般に望まれる所での核形成機能に対しては、水性媒体中で0.01%の濃度において、当該の物質は室温で測つて、少くとも30ダイン/厘だけ表面張力を減少せしめる能力を持つべきである。

本発明は主として、ポリ四弗化エチレンのホモポリマーについて述べて来たが、この原理はTFEコポリマーについても適用出来る。TFEと普通共重合される物質は、エチレン、多くの置換された、特にハロゲン化されたエチレン、プロピレン及びハロゲン化されたプロピレン、及びハロゲン化されたビニル・エーテルを含む。然しながら本発明のTFEポリマーは、好ましくはTFEを35 75%又はそれ以上含むものである。本発明の原理は、U.S. パテント 3142665 及び 3132124 の中で明かにした、修飾した重合反応及び共重合反応の方法に広く応用出来る。

適当な重合反応速度を得る為に、ゲージ圧で2 40 気圧乃至70気圧の圧力及び30℃から150℃までの温度が、望ましくはゲージ圧で7乃至55気圧の圧力、及び60℃から120℃までの温度が維持されねばならない。この事は反応容器がオートクレーブか同等の高圧容器であることを意味す 45 る。

11

ここで述べて来た平均粒子直径は、光散乱の理論に基づいた関係式によつて、546ミリミクロンの波長で、稀薄溶液（約0.02%の固形分含量）のセルを通して透過した入射光のパーセンテージから、該分散液の25℃における屈折率増加分、 $\Delta n / \Delta C$ に対して0.018cc/グラムの数値を用いて、測定したものである。これらの値は、理論上略々重量平均粒子直径に等しいものであり、超遠心分離後による測定によつてこのことは確かめられたし、更に2万倍の倍率で拡大した、粒子の電子顕微鏡写真を調べることにより、直接測定した値と、よく一致した。約0.15重量%のヘキサフルオロプロピレンで変性した樹脂に対しては、屈折率増加分の値は、0.016cc/グラムを用いた。望むらくは、粒子長は0.15ミクロンから0.5ミクロンの範囲がよい。

上に述べた記述から、非常に低濃度の分散剤でも、測定し得る程の核形成効果を発揮することが、明らかである。この効果を正しく測るためには、反応容器を念入りに洗つて、どの実験の開始においても、分散剤が少しもない様にすることが必要である。この様な条件は、以下に述べる実施例のすべてにおいて、注意深く洗滌し、スチーミング操作を施すことによつて達成された。

以下の実施例は、本発明を説明する為のものである。

実施例 I

水平に置かれた、水蒸気のジャケット付きの、円筒型のステンレススチール製の6200mlの容積の、オートクレーブの長さの方向に走っている籠型の攪拌機のついたオートクレーブに、200グラムのパラフィン・ワックス（融点58℃）と0.0065グラムの電解還元で作った鉄粉と、0.20グラムのアンモニウム3・6-ジオキサ-2・5-ジ-（トリフルオロメチル）-ウンデカフルオロ・ノナノエート（AHT）を投入した。しかる後オートクレーブは真空にし2450グラムの蒸溜した且つ酸素を除いた水が入れられた。オートクレーブは70℃に加熱し、同時に蒸気の空間は再び真空にしてから、ゲージ圧1.7気圧の圧力で、製精したTFEで充たした。しかる後、750グラムの蒸溜し且つ酸素を除いた水に、1623グラムのジスクシニツクアシッド・パーオキサイドを溶かした溶液を加え、系は攪拌して、更に85℃に熱した。テトラフルオロエチレンの

12

圧力は、つづいてゲージ圧で27気圧にまで増加し、しかる後TFEの供給は停止した。反応の開始を示す所の、0.7気圧の圧力降下が記録されるや否や、（これは普通キック・オフと呼ばれている）（温度は一定に保たれているが）、TFEを添加して、圧力は27気圧に回復しこの値が自動的に維持され、反応は85℃で進行した。オートクレーブに対するTFEの供給量は連続的に記録された。255グラムのTFEが反応し終つた時、AHTの4.7グラムを10%水溶液として、オートクレーブにポンプで添加した。TFEが自動的にオートクレーブに入れられる径路のバルブは、予かじめ計算した量のTFEが供給し終るまでは、開けたままになっているが、供給が終るとバルブは閉じられる。この計算は、オートクレーブに供給したTFEの全量が、充分あつて、85℃で反応を続け、オートクレーブ中の圧力はゲージ圧で12気圧に減少した時、残余のTFEを全部放出した後に、オートクレーブ中のポリマーの分散物及び液相を形成する水の中で、名目上35%の固形物含量を与える様に、あらかじめ計算されている。この実験でハイドロメーターで測定した固形物含量は、34.7%であつた。重合反応中は、本質的に何らの凝固は起らなかった。キックオフと、オートクレーブ中の圧力が、12ゲージ気圧に達した時間との間に経過した時間を基にして、重合反応速度を測り、STYで335グラム/リットル・時間であつた。光散乱法で測定した平均粒子長は0.232ミクロンであり、一方超遠心分離法で測定した、太いさの重量分布曲線の極大に対応する粒子長は0.221ミクロンであつた。

分散生成物の一部は、冷却し、表面に付着している固形ワックスを除去してから、稀釈し、薄い水酸化アンモニウム水溶液で処理して、pHを9にし、U.S.パテント第2593583に記述されている方法に従つて凝固せしめた。樹脂の比重は、A.S.T.M.D-1457-56Tに述べられている標準的方法に従つて測定したら、2209であつた。

比較例 I

実施例1の実験に対して、比較実験が行われ、分散剤の全量が、最初に添加されることを除いては、すべて同様に行われた。即ち、4.9グラムのアンモニウム3・6-ジオキサ-2・5-ジ-（トリフルオロメチル）-ウンデカフルオロ・ノ

ナノエートが最初に同じオートクレープに添加され、その後は如何なる量の追加も行われなかった。これ以外は、全く同じ操作、条件、及び他の成分の量は実施例 I におけると全く同じであり、水の全量は 3250 グラムであつた。重合は 35% の固形物含量になるまで進められた。重合反応速度は 347 グラム/リットル・時間であり、光散乱によつて測定した粒子長は 0.285 ミクロンであつた。超遠心分離測定によつて、重量分布曲線のピークに対応する直径は 0.278 ミクロンであつた樹脂は A, S, T, M, D-1475-56 T に基づく測定で、2.216 の比重を有していた。

上述の 2 つの実験の結果を比較して見ると、実施例 I の分割添加法は、粒子長を低い方へ移行せしめ、一方比較的速い反応と高い固形物含量濃度に重合する能力は保存されている。

実施例 II

実施例 I に於て述べた実験を、くり返したが、但し今度の場合は、TFE 350 グラムが反応した後で、分散剤の第 2 の添加を行ない、添加した分散剤は、反応容器に注入し終る迄は、100℃ に保たれながら、攪拌を続けた水溶性混合物中に、重量で 30% の濃度で含まれた、30 グラムのクロレンジック酸である点が、実施例 I とは異なつていた。

重合反応は 34.6% の固形物含量になる迄続けられた。

本質的に何らの凝固も重合中に起らず、光散乱法で測定した粒子長は、0.253 ミクロンであつた。

超遠心分離法では、最も確らしい粒子直径は 0.227 ミクロンであることが示された。

樹脂は A, S, T, M, D-1457-56 T 法で測定して、2.203 の比重を有していた。

地重測定に供された、薄膜は白く、コンタミネーションはない様に見えた。

核形成剤として、0.2 グラムの AHT の代りに、1.0 グラムの APFC か又は 1.0 グラムの AFC が用いられ、続いて、上述の方法と同じ様にクロレンジック酸が添加された実験においても、同様の結果が得られた。

実施例 III

実施例 I の実験に於て、オートクレープに最初供給した 0.20 グラムの AHT の代りに、0.20 グラムのアンモニウム・パーフルオロ・オクタノ

エートが用いられたと以外は全く同じ様な操作を繰り返した。

350 グラムの TFE が反応し終つた時、10% の水溶液中に含まれた 4.7 グラムのアンモニウム・パーフルオロ・オクタノエート (4.7 グラムの AHT ではなくて) がオートクレープ中に導入され、重合反応は固形物含量が 34.8% になる迄続けられた。

重合反応中、本質的に何ら凝固は起らず、光散乱法で測つた生成物の平均粒子長は 0.277 ミクロンであつた。

樹脂は A, S, T, M, D-1457-56 T 法で測つて、2.204 の比重を持つていた。

重合反応速度は 265 グラム/リットル・時間であつた。

実施例 IV

比較例 I の方法に於て、最初にオートクレープに供給した 0.20 グラムの AHT の代りに、0.81 グラムのアンモニウム・パーフルオロ・オクタノエートが用いられ、TFE で、オートクレープの最初の圧力が、ゲージ圧で 27 気圧になる丁度直前に、10.5 グラムのヘキサフルオロ・プロピレン (HPP) がオートクレープ中に注入された点が異なっている以外は、比較例 I の操作が、全く同じ様に行れた。

6% の固形物含量が生成した後に引き続いて注入されたクロレンジック酸の量は、実施例 II における量より 20% だけ多かつた。

重合反応は 35.3% の固形物含量になる迄続けられた。

スペースタイム・イールドは 270 グラム/リットル・時間であつた。

本質的に何らの凝固も重合反応中に起らず、光散乱法で測つた平均粒子長は 0.224 ミクロンであつた。

乾燥した重合体生成物中の結合 HFP 含量は、補償赤外線分析によつて、0.15 重量% であることが判明した。

樹脂は A, S, T, M, D-1457-56 T の方法で測定して、2.190 の比重を持つていた。

実施例 V

実施例 I のオートクレープと同様の、ただ大いさが幾分大きいオートクレープを使つて、実施例 IV の実験と類似の実験が行われた。

核形成剤としては、0.026% の AFC が水溶

液として用いられた。

反応が、5%固形物含量を形成する迄進行した後に、ナトリウム・ラウリル・サルフェートの水溶液がオートクレーブ中に注入され、水の量を基準にして0.13%の濃度に到らしめた。

実験の反応が進行するにつれて、反応速度は段々と低下し、TFEモノマーの供給が停止されて以後、圧力は反応中は低下するに委せられたが、その度合いは、12ゲージ気圧ではなくて僅かに20ゲージ気圧に到る迄であつた。最終の固形物含量は34.6%であつた。STYは160グラム/リットル・時間以下であつた。

殆ど無視出来る程の凝固が起るのみであつた。

平均粒子長は0.244ミクロンであり、重合体生成物中の結合HFP含量は0.12重量%であつた。

A, S, T, M, D-1457-56T法に従つた比重は、2.180であつた。

然しながら、この空気で吹きつけ処理を行つたポリマーは、暗灰色であり、褐色の斑点が生じたが、これはポリマー上にナトリウム・ラウリルサルフェートが強く残留している事を示すものである。

シンターしない樹脂を(乾燥の前か又は後に)ソックスレー抽出器で、アセトンかメタノール中で長時間抽出すると、シンタリング(sintering)後の着色が幾らか軽減されるが、製品は尚白いとは程遠い。

然しながらポリマーの機械的、電氣的及び化学的に優秀な性質が、上に示された様な分散剤の残留によつて損われたり、或いはポリマーの加工性が影響をうけたという兆候は何もなかつた。

比較例 II

全実験中、単一の分散剤として0.13%のAFCを存在せしめて行つた比較実験では、圧力がゲージ圧で12.5気圧に迄低下するに委せられた後、最後の固形物含量は35.0%であつた。STYは355グラム/リットル・時であつた。

殆ど無視出来る量の凝固が、起つたのみであつた。平均粒子長は0.213ミクロンであり、重合体生成物中の結合HFP含量は0.125%であつた。

比重は2.208であり、この場合はシンターした重合体は白色であつた。

対照例 I

上述の実験と類似のものであるが、0.13%のナトリウム・ラウリル・サルフェートを直接に水性注入物中に添加して用い、他には何ら分散剤又は核形成剤が存在しなかつた実験においては、

TFEがゲージ圧で27気圧の圧力になる迄導入されてから、1時間以内は、何ら認め得る様な反応は起らなかつた。すなわち、重合反応がおこる前に、複数個の水素原子を含む表面活性剤の相当の量を添加すると反応が起らないことを示す。この結果は上記実施例Vと同様の核形成剤を低濃度に用いた実施例Vの好結果と対照的である。

比較例 III

上述の実験と同一のものであるが、ナトリウムラウリル・サルフェートの遅延添加法により、核形成剤は無しで行つた実験では、分散液の35%固形分含量が達成される、かなり以前の点で、強い凝固が起つた。

重合反応は遅かつたが、凝固が起つて以後は、實際上ゼロに迄低下してしまつた。

実施例 VI

実施例Iの反応容器に、126グラムのパラフィン・ワックス(融点58℃)と0.90グラムのAPFCが供給された。

オートクレーブは、しかる後真空中にし、化学的に純なメタノールを重量で1.08%含む水溶液10グラムを含んだ、3430グラムの蒸溜した酸素を除去した水が導入された。

しかる後オートクレーブは70℃に迄加熱し、その時蒸気の空間を再び真空中にし、然る後ゲージ圧で2気圧の圧力で、精製したTFEを滴す。

然る後12.0グラムの精製したヘキサフルオロプロピレンを注入し、攪拌を始動させ、重量で0.144%の化学的に純粋の過硫酸アンモニウムを含んだ150グラムの水溶液を注入した。

然る後TFEの圧力をあげて、ゲージ圧で27気圧に迄到らしめ、然る後TFEの供給は停止した。

温度は70℃にて一定に保ちつつ、キックオフを示す所の0.7気圧の圧力低下が記録されるや否や、TFEを添加する事により、圧力は直ちに27ゲージ気圧に迄回復し、この値で自動的に維持されるが、反応は70℃で進行している。

オートクレーブに供給されたTFEの量は連続的に記録された。

約250グラムのTFEが反応し終つた時、

100℃に保たれ、且つ重量で48.5%のクロレンジック酸を含んだ、よく攪拌した水性混合物の95グラムをオート・クレーブ中に注入した。

この場合には、クロレンジック酸を注入した時に、TFEの消費速度は幾分低下する様に観察された。

そこで前に用いたと同じ濃度の過硫酸アンモニウムの水溶液75グラムを注入し、これによつて、TFEの消費速度は、以前のレベルに迄回復した。

モノマーの供給が中止されて以後、(この場合には分散生成物中の固形物含量は40%になる様に計算されている)。

70℃で反応が続いている間中、圧力は低下するに委せて、12ゲージ圧に迄到らしめる所の通常の操作が行われた。

残余のTFEとヘキサフルオロプロピレンはそれから放出された。生成物は冷却し、固形の表面に付着しているワックス層は除去してから、25℃でハイドロメーターで測つた、生成物の固形物含量は、39.1%であつた。

殆ど無視出来る量の凝固物が、オートクレーブ中に生成した。

重合の反応速度は、170グラム/リットル・時であつた。平均粒子長は0.218ミクロンであつた。普通の方法で凝固せしめた後、乾燥した重合生成物の比重をA, S, T, M, D-1457-56T法に従つて測定したら、2.198であつた。

生成物中の給合ヘキサフルオロプロピレン含量は重量で0.15%であつた。

実施例 VII

実施例Iの方法と同様の方法を、実施例Vで用いたオートクレーブと同様の容器を用いて、実施した。用いた成分の量は、前に述べた濃度と同様の濃度のものが得られる様に選んだ。

第2表に示された結果を見ると、1分子当り複数個の水素原子を含み、1分子当り弗素原子や他のハロゲン原子は、比較的極めて少量含むか、又は全然含まない、普通の安価な表面活性剤を、極めて低濃度(1から10ppmの範囲)使用しても、TFEの乳化重合に対しては核形成剤として有効であることが判る。

更にこれらの同じ物質は、同じ濃度範囲に於て、典型的弗素化炭素の核形成剤と共同して使用出来る。

実施例VIの粒子長のデーター及び実施例VIIのそれと、実施例VII₂のそれとを比較すると、ハロゲン化されていない核形成剤でも、核形成に対しては、強い寄与がある事が判明した。

5 U, S, パテント 3009892に於ける実施例の如き、以前の技術の教示に従えば、通常の非ハロゲン化分散剤の、重合反応の初期段階における存在は、重合反応を阻害し、同時に低い反応速度と低い分子量が伴つて現れるのではないかと予想せしめる。

実施例VII₃、実施例VII₄及び対照例IIIに於ては、ここで挙げられた様な通常の分散剤の濃度を減少しても、重合反応は何ら分子量の低下を伴う事なく操作が出来、(この事は標準の比重によつて判

15 明した) 又反応速度では殆ど低下する事なく、一方分散剤は依然として、核形成に対して、大きな効果を発揮する事が出来る。

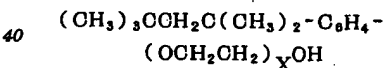
対照例IIから実施例VII₅迄の何れにおいても、安定剤は、11分から16分の時間の間に、一定の速度で、オートクレーブに注入した。

対照例IIでは、オートクレーブに供給されたTFEモノマーの量は、分散生成物中の最終の固形分含量が36.5%を与えるに足るだけ充分あり、凝固は全然起らなかった。この場合は核形成剤は添加されず、そして固形物含量が7%になつた後にフッ素化安定剤が添加されると凝固物の生成量が多くなりそして平均粒子長が異常に長くなることを示す。

30 対照例IIに対し、示されたSTYは、生成された、全体のポリ四弗化エチレンを基準にして計算された。

即ち分散した形のポリ四弗化エチレンを基準にして計算したら、STYは205グラム/リットル・時であつた。

実施例VII₆では、トリトンX-100は、非イオン性のオクチル・フェノキシ・エタノール系の表面活性剤であつて、



の式で表わされる。

ここにXは9と10の間にある、ある平均値であつて、このものはオクチルフェノールとエチレンオキサイドを縮合させる事によつて作られる。

対照例Ⅲは前記対照例Ⅰと同様重合反応が起こる前に複数個の水素原子を含む表面活性剤の相当の量を添加すると反応をおこらないことを示す。この結果は例えば前記実施例Ⅴにおける核形成剤と同様の核形成剤を低濃度に使用した場合に得られる好結果と対照的である。

表面活性剤 DN-65 (Surfactant DN-65) は非イオン性の表面活性剤であり、エチレン・オキサイドと縮合した直鎖状の第二級 5 アルコールからなっている。

表 2

実験番号	核形成剤 型 濃度%	安定剤 型 濃度%	安定剤添加開始時の固形物含量(%)	最終時の分散した固形物含量(%)	スベーストイミールD、S/E、時間	乾燥重量で表わした固形物生成量(%)	平均粒子長、ミクロン	標準的分散法で測定した比重	380℃で空焚中でAfilonシリンドした、乾燥ポリマー生成物の色
比較例Ⅳ	APFO 0.138	同じ(0.138)	(0)	3.64	625	なし	0.239	2.195	白色
対照例Ⅱ	なし	APFO 0.138	7	2.60	335	多量	0.351	2.210	・
V ₁	APFC 0.0050	APFO 0.138	7	3.52	410	小量	0.335	2.198	・
V ₂	APFC 0.010	APFC 0.128	7	3.55	360	小量	0.313	2.207	・
V ₃	"Triton" X-100 0.0004	APFC 0.138	7	3.51	320	極めて小量	0.271	2.185	・
V ₄	"Surfactant DN-65" 0.0004	APFC 0.138	7	3.70	335	約4	0.259	2.182	・
対照例Ⅲ	Surfactant DN-65 0.0020	(APFC)(0.138)	(7)	反応せず					
V ₅	"Surfactant DN-65" + APFC 0.0004 + 0.0050	APFC 0.138	7	3.36	345	なし	0.252	2.193	・
V ₆	"Surfactant DN-65" + APFC 0.0004 + 0.010	APFC 0.128	7	3.55	420	なし	0.245	2.192	・

実施例 VIII

実施例Ⅰのオートクレーブに、この場合には、200部のパラフィンワックス、0.0065部の鉄粉、2170部の蒸溜した酸素を除去した水・及び重量で10%のAHTを含む5部の水溶液を投入した。

キックオフ迄及びキックオフを含む、引き続いたの操作は、実施例Ⅰと全く同様であつた。

重合反応中における、AHT溶液(10重量%)35の追加の添加は次の様に行つた。

TFEの260部が反応し終つた後に44部、及び更に夫々TFEの1020部、1530部、及び2040部が反応し終つた時に、いずれも93部の水溶液を添加した。そこで添加したAHT40の全量は、328部の水溶液又は32.8部のAHTである。

その時、全体のAHT濃度は全体の水溶液の1.0%であつた。

実施例Ⅰの方法で、圧力がゲージ圧で12気圧

に迄低下して以後、分散液の固形分含量が60%に達する迄、重合反応を実施した。

この様な極めて高い固形分の生成にも拘らず、ポリマーの4%以下が、(乾燥重量基準で)膜固物の形で存在したのみである。

分散物の平均粒子長は、光散乱法で測定して、0.364ミクロンであつた。

樹脂はA, S, T, M, D-1457-56T法で測定して、2.207の比重を有していた。

重合の反応速度は317グラム/リットル・時であつた。電子顕微鏡で樹脂を調べたら、樹脂は球形粒子からなっている事が判つた。

超速心分離機で測定して、分子量の重量分配曲線の極大に相当する粒子長は0.310ミクロンであつた。

この実施例で得られた様な、平均直径が0.35ミクロン以上の球形の粒子よりなつた。安定な分散液は、分散液のある種の最終用途にとつて、極めて有利なものである。

21

直接重合によつて、異状に高い固形分含量を持った分散液を得る事は、同様に反応の経済性という観点から、有利なものである。

上述の大きな、球形の粒子と低い凝固物含量水準と、高い固形分含量という有利な点が、一緒に組み合わされている事は、従来の技術の方法では、達成し得ないものである。

次の実施例では分散剤が連続添加される様計画されている例を説明するが、そのさい添加は最初から開始するか、又は少くとも分散液中のポリマー固形分が約2%生成する以前に開始されねばならぬ。

その理由は2又はそれ以上のパーセントの固形分が生成される迄、添加を遅らせる事の好ましさからざる影響を避ける為である。

実施例 IX

実施例Iのオートクレーブ中に、3714部の水、2842部のジスクシニツクアジッド・パーオキサイド・0.0075部の鉄粉・及び200部のパラフィンワックスを投入した。

オートクレーブは70℃に迄加熱し、真空にし、精製したTFEを3回に亘つて、供給し、ついで90℃に加熱した。

90℃で、オートクレーブはTFEを充たして、ゲージ圧で27気圧に迄加圧し、ついで、TFEの供給は一時的に停止した。

規定の圧力一ぱいに達してから1乃至2分たつて、圧力の降下が10ポンド/時² 起つたことから、キツクオフが始まつたことが判明したが、その時圧力は27ゲージ圧に迄回復し、TFEを連続的に添加することにより、圧力はこの水準で自動的に維持された。

そして10重量%のAPFCを含んだ分散剤溶液が反応混合物にポンプで供給されたが、その供給速度は、オートクレーブ中の水の量を基準にして、毎分0.00315重量%のAPFC分散剤を供給し、オートクレーブ中の全水量を基準にして、分散剤が全体で0.2重量%になる迄供給を続けた。

反応は、オートクレーブ中の全部の水及びポリマーを合した量を基準にして、35.9%の固形物含量になる迄、続けた。

その時の平均粒子長は、光散乱法で測定して、0.42ミクロンであつた。

STYは449グラム/リットル・時間であり、A, S, T, M, D-1457-56T法で測つ

22

た比重は、2.220であつた。

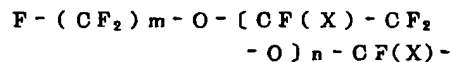
本発明のポリ四弗化エチレン分散液は、多くの形のモールジングに対して有用であり、調理器具のコーティング、針金のコーティングに対して有用である。

本発明のポリマー生成物は、U, S, パテント 2931106で述べられた様な試験に付して、340ゲージ気圧以下の押出し圧力で、コーヘレントベアリング(Coherent bearing)として押出しが可能であつた。

本発明の実施態様を以下に列挙する。

- (1) 少くとも1つの分散剤の添加を計画的に行なう事、そして該計画とは、分散剤中に存在する水の量を基準にして、少くとも0.0001重量%が、全分散液を基準にして、2重量%のポリマー固形物が形成される以前に存在する様な計画、及びポリマー固形物の濃度が、全分散液を基準にして、0%から4重量%の範囲にある期間に亘つての、分散剤の平均濃度が、存在する水の量を基準にして、0.0002重量%から0.05重量%の範囲にある様な計画であり、分散剤の当該の計画化された添加を継続して、全分散液を基準にしてポリマー固形物濃度が10重量%以上である期間に亘つての、分散剤の平均濃度が、存在する水の量を基準にして、0.05重量%以上である様にする事、及び少くとも20重量%の四弗化エチレンポリマー固体を含む水性分散液を回収する事を特徴とする、四弗化エチレン重合体の水性分散液を製造する方法。

- (2) 実施態様(1)に於て、第1の分散剤はイオンの親水性の部分と、少くとも6個の炭素原子を含んだフルオロアルキル基か、又は



の構造のパーフルオロエーテル基よりなる疎水性の部分からなつており、ここにおいて、XはF又はCF₃であり、mは1から5迄の整数であり、nは0から10迄の整数である。

又ポリマー固形物濃度が、全分散液を基準にして、0から4重量%の範囲にある期間に亘つての、該分散剤の平均濃度が、存在する水を基準にして、0.001重量%から0.05重量%の範囲にある。

又分散剤の当該の計画化された添加が継続されて、上に定義したと同じ分散剤か又はクロレンジ

23

ック酸が、存在する水を基準にして、0.05重量%以上である様にした、前項記載の方法。

(3) 実施態様(1)に於て、第1の分散剤が、非イオン性の親水性の部分と、実質的に炭化水素の疎水性の部分とよりなっている。

又分散剤の当該の計画された添加が継続されて、クロレンジック酸か、又はイオンの親水性の部分と、少なくとも6個の炭素原子を含んだフルオロアルキル基か、或いは特許請求の範囲2で述べられた様な構造のパーフルオロエーテル基よりなる疎水性の部分とを持つている分散剤が、存在する水を基準にして0.05重量%以上である様にした、実施態様(1)に記載の方法。

(4) 分散剤がアンモニウム3・6-ジオキサ-2・5-ジ(トリフルオロメチル)-ウンデカ・フルオロ・ノナノエート又はアンモニウムオメガ・ハイドロヘキサデカ・フルオロ・ノナノエートである実施態様(2)の方法。

(5) 第1の分散剤がアンモニウム3・5-ジオキサ-2・5-ジ(トリフルオロメチル)-ウンデカフルオロ・ノナイエート、アンモニウムパーフルオロ・オクタノエート又はアンモニウムオメガ・ハイドロヘキサデカ・フルオロノナノエートであり、添加される第2の分散剤は、クロレンジック酸である、実施態様(2)の方法。

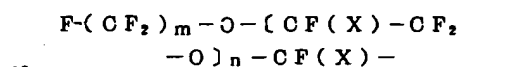
(6) 分散剤が $B(CF_2)_nCOOY$ の式を持っており、ここでBは水素か又は弗素であり、Yは水素、アンモニウム基、低級のアシルアミン基、又はテトラ(低級アルキルアンモニウム)基であり、nは6から20迄の整数である、実施態様(2)の方法。

特許請求の範囲

1 少なくとも1種の分散剤を添加して水性媒体中で四フッ化エチレンを重合することによつて四フッ化エチレンポリマーの水性分散液を製造する方法において、

24

該分散剤として、水性媒体中0.01重量%濃度存在させた場合表面張力減少能の室温における測定値が1cm当たり少なくとも30ダインであり且つ分子中にイオン性親水性部分と疎水性部分であつてその構造が、 $B(CF_2)_n$ 〔式中；Bは水素またはフッ素、nは6~20の整数〕である該部分またはその構造が、



〔式中；XはFまたは CF_3 、mは1~5の整数、nは0~10の整数〕のパーフルオロエーテル基である該部分とから成るものを使用するかまたは該分散剤として、水性媒体中0.01重量%濃度存在させた場合表面張力減少能の室温における測定値が1cm当たり少なくとも30ダインであり且つイオン性親水性部分と実質的に炭化水素系疎水性部分とから成るものを使用し；全分散液当たり2重量%のポリマー固形分が生成する前に、該分散液を共存水分当たり少なくとも0.0001重量%存在させ、そして全分散液当たりのポリマー固形分の濃度が0~4重量%の範囲にある間平均した場合、該分散剤の平均濃度が0.0002~0.05重量%の範囲にあるようにし；さらに、全分散液当たりのポリマー固形分の濃度が10重量%以上の間においては該分散剤およびクロレンジック酸の全濃度の平均値が0.05重量%以上になるように添加を継続し、次いで少なくとも20重量%の四フッ化エチレンポリマー固形分を含む水性分散液を回収することを特徴とする該方法。

引用文献

- 特 公 昭40-25911
35 特 公 昭26-6493
米国特許 30088941